Die Einwirkung des Lichtes auf Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Karl Stuckardt
aus Göttingen.

Göttingen 1916.
Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner).

Als Dissertation angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. November 1915.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Einleitung.

Das Grundgesetz der Photochemie, das photochemische Absorptionsgesetz von Grotthus, sagt aus, daß einer chemischen Aenderung eines Stoffes im Licht eine gewisse Lichtabsorption vorausgegangen sein muß. Bisher legte die Mehrzahl der auf photochemischem Gebiet angestellten Untersuchungen den Hauptwert auf Feststellung des sekundären Vorgangs, der chemischen Aenderung und des dabei maßgeblichen Reaktionsmechanismus, während die Kenntnis photochemischer Reaktionen an Vollständigkeit noch gewinnt, wenn auch über den primären Vorgang, die Lichtabsorption, Daten gegeben werden können.

In Fortsetzung der von A. Coehn und Mitarbeitern [1]) ausgeführten Untersuchungen über chemische Veränderungen gasförmiger Systeme bei allseitiger Bestrahlung erschien deshalb ein Beitrag wünschenswert, der nicht nur den photochemischen Endzustand, sondern auch die Lichtabsorption des Systems feststellt und auf diese Weise Schlüsse über den Zusammenhang zwischen Ab-

1) Jahrbuch der Radioactivität u. Elektronik, VII. Bd., Heft 4 und Nernstfestschrift.

sorbierbarkeit und chemischer Wirksamkeit bestimmter Wellenlängen zu ziehen ermöglicht. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Halogenwasserstoffgase, Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff, deren Wärmegleichgewichte bereits ausführlich bekannt sind[1]), sodaß die durch Licht hervorgerufenen Veränderungen von den Wärmewirkungen leicht unterschieden werden können.

Zuerst sollen die durch Licht hervorgerufenen chemischen Aenderungen, dann die Lichtabsorption behandelt werden, in einem dritten Abschnitt eine Verknüpfung der Daten von Lichtabsorption und chemischer Aenderung gesucht und endlich noch einige spezielle Fragen erledigt werden.

---

1) Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 15, 687. 1909.

I. Teil.

Die Wirkung des Lichtes auf Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff.

1. Literaturübersicht.

Ueber die Wirkung des Lichtes auf die Halogenwasserstoffgase liegt bereits eine stattliche Literatur vor.

a. Jodwasserstoff.

Die rein qualitativen Beobachtungen von Tyndall[1]) und Lemoine[2]) über eine Zersetzung von in Glasröhren eingeschlossenem Jodwasserstoffgas im Sonnenlicht konnte Bodenstein[3]) durch quantitative Messungen ergänzen. Von Bodenstein konnte der Reaktionsmechanismus durch eine monomolekulare Geschwindigkeitsgleichung ausgedrückt werden und die Zersetzung ging bei dreimonatiger Expositionsdauer quantitativ zu Ende. Lemoine konnte de mentsprechend feststellen, daß Wasserstoff und Jod im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht merkbar vereinigen.

Im ultravioletten Licht einer Heraeusschen Quarzquecksilberlampe und bei Verwendung von Quarzgefäßen konnten Smits und Aten[4]) den qualitativen Nachweis einer mit großer Geschwindigkeit erfolgenden Zersetzung führen, ohne aber die Reaktion zu Ende zu verfolgen.

---

1) Chem. News 18, 266. 1865.
2) Comptes Rendues 85. 144. 1877.
3) Z. f. ph. Chemie 22, 23. 1897.
4) Z. f. Elektrochemie 16, 264. 1910.

Die Gegenreaktion, die Vereinigung von Wasserstoff und Jod im Licht war bisher nicht festgestellt worden. Es ist aber anzunehmen, daß die Ursache der praktisch vollständigen Jodwasserstoffzersetzung bei den Versuchen Bodensteins in dem Heterogenwerden des Systems liegt, da Abscheidung von Jod erfolgt. Da der Dampfdruck des Jods bei gewöhnlicher Temperatur ganz minimal (0,146 mm bei 15,9°) [1]) ist, so ist in der Gasphase der Endzustand im Licht bis zur fast vollständigen Dissoziation verschoben.

Die Wirkung des Lichtes auf Jodwasserstoff im homogenen gasförmigen System, das bei höherer Temperatur als der Siedepunkt des Jods realisiert wäre, ist bisher noch nicht untersucht worden und soll in vorliegender Arbeit erledigt werden.

b. Bromwasserstoff.

Nach Berthelot [2]) bewirkt Einwirkung des Sonnenlichts auf in Glasröhren eingeschlossenes Bromwasserstoffgas auch nach 50 Tagen keine Aenderung. Richardson [3]) fand, daß feuchtes Bromwasserstoffgas mit Sauerstoff gemischt sich im Sonnenlicht zersetzt. Trockenes oder nicht genügend feuchtes Bromwasserstoffgas ist dagegen vollkommen beständig, selbst bei großem Sauerstoffüberschuß. Damit im Einklang konnten Kastle und Beathy [4]) bei 100° geringe, bei 196° schon starke Bildung von Bromwasserstoff aus den Komponenten im Sonnenlicht nachweisen, sodaß schätzungsweise die Bildung der Zeitdauer der Belichtung proportional ist.

---

1) Naumann, Diss. Berlin 1907.
2) Ann. Chim. Phys. 21, 206. 1900.
3) J. chem. Soc. 51, 801. 1887.
4) American Chemical Journal 20, 159. 1898.

Im ultravioletten Licht und bei Benutzung von Quarzgefäßen konnten Smits und Aten[1]) auch hier eine Zersetzung konstatieren. Quantitative Messungen im ultravioletten Licht fehlen und werden in dieser Arbeit gegeben.

c. Chlorwasserstoff.

Ueber die Bildung von Chlorwasserstoffgas aus den Komponenten liegt seit der Bunsen-Roscoeschen Arbeit eine umfangreiche Literatur vor, die gut zusammengestellt sich bei Dux[2]) findet. Die von Bodenstein und Dux[3]) ausgeführte Untersuchung dürfte die seither gemachten Beobachtungen am besten zusammenfassen. In vom Glas durchgelassenem Licht liegt der Endzustand bei quantitativer Bildung.

Im ultravioletten Licht der Quarzquecksilberlampe bei Verwendung von Quarzgefäßen konnte von Coehn und Wassiljewa[4]) mit strömenden Gasen eine Zersetzung bis zu 0,25 % konstatiert werden. Die genauere Feststellung des erreichten Endzustandes wird im Nachstehenden mitgeteilt werden.

2. Versuchsanordnung.

Ein photochemischer Vorgang ist dann vorbildlich studiert, wenn es gelingt, im monochromatischen Licht unter gleichen Bedingungen chemische Aenderung und Lichtabsorption zu messen. Eine Versuchsanordnung in diesem Sinne unter gleichzeitiger Erfüllung der Bedingung allseitiger Bestrahlung ist noch nicht realisiert worden.

---

1) Z. f. Elektrochemie 16. 264. 1910.
2) Diss. Hannover 1913.
3) Z. f. phys. Chemie 85, 297. 1913.
4) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 42, 3183. 1909.

Die zu beschreibende Versuchsanordnung trägt der oben aufgestellten Forderung nur teilweise Rechnung. Die zur Untersuchung benutzte Lichtquelle, eine Quecksilberlampe mit Eisenanode[1]), die bei 25 Volt mit 6 Ampère brannte, erlaubt allseitige Bestrahlung. Für sichtbares Licht ließe sich Monochromasie durch Einschalten von Lichtfiltern erreichen. Leider sind jedoch für das Ultraviolett nur schlecht definierte Lichtfilter bekannt, und für das äußerste Ultraviolett der Quecksilberlampe von 265 $\mu\mu$ bis 220 $\mu\mu$, das bei vielen bisher untersuchten Stoffen (SO_3, H_2O, HCl) allein wirksam ist, fehlen solche vollständig. Es erschien daher zweckmäßig, nicht Licht einzelner Wellenlängen, sondern definierter Gebiete in ihrer Wirkung zu studieren, wie dies durch Verwendung verschiedener Glassorten zu erreichen ist. Es wurden verwandt folgende

Glassorten	mit Durchlässigkeit im Ultraviolett bis
Jenaer Glas	300 $\mu\mu$
Uviolglas	254 $\mu\mu$
Quarzglas	220 $\mu\mu$

Die angegebenen Durchlässigkeiten konnten durch Aufnahme mit einem später zu beschreibenden Spektographen bei Expositionsdauer von 35 Sekunden erhalten werden. Die Lichtabsorption der untersuchten Gase wurde in besonderer Weise ermittelt und wird weiter unten mitgeteilt werden.

Ueber die bei den Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsversuchen als Lichtquelle benutzte Quecksilberlampe sei noch bemerkt, daß die Lampe konstant und

1) Beschrieben bei Coehn und Sieper. Zeitschr. f. physikal. Chem. 91. 347. 1916.

störungsfrei brannte, sodaß es möglich war, Versuche bis zu 32 Stunden Brenndauer ohne Unterbrechung durchzuführen. Die Art des Abschlusses der mittels Gaedescher Quecksilberpumpe evacuierten Lampe durch 2 Quecksilberhähne war ferner so vorzüglich, daß über ein Jahr lang die Lampe mit der höchst erreichbarer Evacuierung entsprechenden Spannung von 25 Volt gebrannt werden konnte, ohne daß Nachevacuierung nötig war.

Alle quantitativen Versuche erfolgten mit ruhendem Gase in zugeschmolzenen Quarzröhren von 0,8 cm lichter Weite und 13,5 cm Länge, also mit einem Gasvolumen von etwa 5,5 ccm.

Die Füllung der Quarzröhren mit Halogenwasserstoff erfolgte mittels einer Apparatur, die in vielem einer von Bodenstein [1]) bei Füllung von Glasröhren mit Jodwasserstoff benutzten ähnlich war.

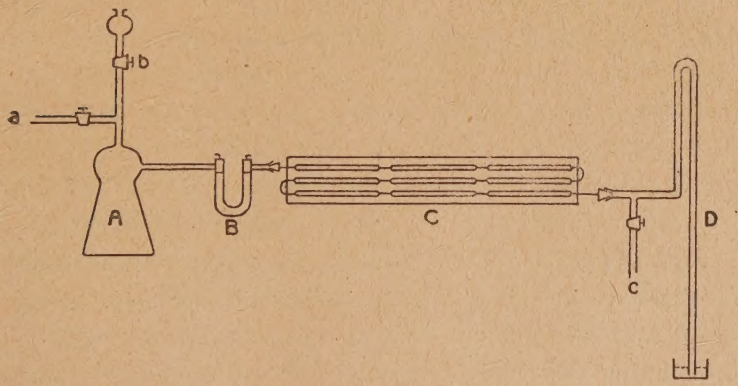

Fig. 1.

4 bis 9 Quarzröhren wurden bei einer Füllung

1) Z. f. ph. Chemie 22, 23. 1897.

bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck gleichzeitig gefüllt.

Dazu wurden vorher die Quarzröhren mehrere Tage lang in rauchender Salpetersäure stehen gelassen, dann mit einfachem und weiter mit doppelt destilliertem Wasser ausgespült, die Röhren durch Quarzkapillaren aneinander geschmolzen und in 3 Reihen zu je 3 auf einem mit Asbest überdecktem Dreilagenholzbrett mit dünnem Kupferdraht befestigt. Dann erfolgte die Trocknung der Röhren mittels Durchsaugens eines Luftstroms, der durch konzentrierte Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd gegangen war, unter gleichzeitigem Erwärmen der Rohre mittels Bunsenbrenners. Die Verbindung der Quarzröhren mit den Glasteilen erfolgte durch Schliffe, die durch Marineleim noch abgedichtet wurden, und zwar waren die Röhren (C) an der einen Seite mit dem Halogenwasserstoffentwicklungskolben (A) verbunden, wozwischen noch ein U-Rohr mit Trockenmittel (B) lag, und auf der anderen Seite mit einem T-Stück, das zu einem Quecksilberdruckmesser (D) und zur Wasserstrahlpumpe (c) führte. Das Trockenmittel bestand aus Phosphorpentoxyd. Zur feineren Verteilung und damit rationelleren Trocknung wurde geglühte Asbestwolle in Phosphorpentoxyd gewälzt und in das U-Rohr eingeführt. Bei Füllung der Rohre mit Jodwasserstoff wurde außerdem noch Asbestwolle mit rotem Phosphor vorgelegt, da die zur Entwicklung von Jodwasserstoff benutzte wässrige Säure immer etwas zersetzt ist und infolgedessen auch etwas Joddampf entwickelt.

Bei der Füllung war das Bestreben vorhanden, den Luftsauerstoff möglichst auszuschließen, da schon die

Versuche Richardsons[1]) gezeigt hatten, daß je nach Gegenwart oder Abwesenheit des Luftsauerstoffs die Reaktion einen verschiedenen Verlauf nahm.

Zu diesem Zwecke wurde die ganze Apparatur evacuiert, bei a elektrolytisch entwickelter durch warmen Palladiumasbest von Sauerstoff befreiter Wasserstoff eingelassen und dieses Verfahren viermal wiederholt, wonach sich die Luft durch besonderen Versuch als verdrängt erwies. Im evacuierten Zustande wurde dann durch den Hahn b in den etwa 150 ccm fassenden Kolben A etwa 100 ccm wässrige Halogenwasserstoffsäure gegossen. Es wurden folgende Kahlbaumsche Präparate benutzt:

Jodwasserstoffsäure spec. Gewicht 1,96
Bromwasserstoffsäure 66 %ig.
Chlorwasserstoffsäure chem. rein.

Durch Erwärmen des Kolbens mit einer ganz kleinen Bunsenflamme wurde dann Gas aus der wässrigen Säure entwickelt und zwecks gleichmäßiger Trocknung bei unregelmäßigem Fallen des Quecksilbers im Manometerrohr die Heizflamme weiter reguliert. Trat Ueberdruck ein, so funktionierte die unter Quecksilber befindliche Oeffnung des Manometerrohrs wie ein nach außen abschließendes Ventil. Ueber die Gasaustrittsstelle wurde ein Eudiometer, gefüllt mit Quecksilber und wenig Wasser, gebracht und abgewartet, bis die geringen Mengen Wasserstoff, die beim Evacuieren nicht entfernt werden konnten, ausgetreten waren, was sich im Eudiometer, wo das Wasser den austretenden Halogenwasserstoff ständig absorbierte, durch Konstanterhaltung des Niveaus zu erkennen gab. Dann wurde mit dem Sauer-

1) Journ. of chem. Soc. 13, 56. 1894.

stoffgebläse an der Kapillare vor dem Schliff am U-Rohr abgeschmolzen und so weiter einzeln jedes Rohr.

Einige Verlegenheit bereitete das Dichten der Hähne. Bei dem von Travers für corrodierende Gase empfohlenen Einreiben der Stöpsel mit wässriger Phosphorsäure konnte kein bleibendes Vacuum erzielt werden. Dieses gelang erst bei Verwendung von Vaseline als Hahnfett, die nach Bodenstein[1]) von Jodwasserstoff nicht angegriffen wird.

Nachdem ein Quarzrohr in der eben beschriebenen Weise mit Halogenwasserstoff gefüllt war, wurde es mittels eines dünnen Konstantandrahtes, der oben und unten um die Kapillarenden des Rohrs geschlungen war, in das Quarzrohr der erwähnten Quecksilberlampe eingehängt und belichtet.

Die Analyse der bestimmte Zeit belichteten Rohre erfolgte auf titrimetrischem Wege. Eine Kapillare des Rohres wurde zu diesem Zwecke nahe am Rohrende unter $^1/_{10}$ n Jodkaliumlösung, mit doppelt destilliertem Wasser frisch hergestellt, in einem Becherglase abgebrochen und ebenso nach einiger Zeit die obere Kapillarenspitze abgeschnitten. Das Rohr wurde dann mit $^1/_{10}$ n Jodkaliumlösung und weiter mit doppelt destilliertem Wasser durch Einsaugen und Hinauspressen mit einem Ball ausgespült und die gesamte Flüssigkeitsmenge der Titration unterworfen.

Das in Lösung befindliche Jod und der Halogenwasserstoff wurden hintereinander titriert und zwar Jod mit 1/30 n Natriumthiosulfat und Stärkelösung, der Halogenwasserstoff mit 1/30 n Barythlauge und Phenolphtaleïn. Es wurde besonders darauf gesehen, daß Na-

1) Z. f. physik. Chemie 13, 56. 1894.

triumthiosulfat, Stärkelösung und das verwendete Wasser neutrale Reaktion zeigten. Erfolgte bei der Nachprüfung des verwendeten Wassers nach Zusatz von Phenolphtaleïn auf den ersten Barytlaugetropfen hin keine Rotfärbung, so wurde das zur Rötung notwendige Barytlaugevolumen von dem titrierten Volumen abgezogen. Auf diese Weise wurden Analysenfehler durch etwaigen Kohlensäuregehalt des Wassers vermieden.

Bei den ersten Zersetzungsversuchen und auch bei späteren Versuchen mit variablen Wasserstoff- und Jodmengen wurde noch eine Wasserstoffbestimmung durchgeführt. Zu dem Zwecke wurde nach dem Abbrechen der Kapillare im Becherglase der Stand der Flüssigkeit im Quarzrohr durch eine Marke bezeichnet, der Niveauunterschied der Flüssigkeit im Quarzrohr und im Becherglas durch Maßstab gemessen und Barometerstand und Zimmertemperatur abgelesen. Zur Messung wurde die obere Kapillare abgebrochen und das Rohr ausgespült, dann das Quarzrohr durch Ventilschlauch mit dem Ausfluß einer Schellbachbürette verbunden und der vorher vom Wasserstoff erfüllte Raum mit Wasser durch Ausfließen aus der Bürette ausgefüllt. Das aus der Bürette ausgeflossene Wasservolumen gibt dann das Wasserstoffvolumen wieder.

Alle so gefundenen Größen wurden auf 0^0 und 760 mm reduziert.

3. Versuchsergebnisse.

A. Jodwasserstoff in Quarzglas.

Durch einen Vorversuch konnte zunächst gezeigt werden, daß im ultravioletten Licht neben der (von Smits und Aten) schon beobachteten Zersetzung auch

Bildung erfolgt. In den Reaktionsmantel einer doppelwandigen Quarzquecksilberlampe[1]) wurde zu diesem Zwecke eine geringe Menge Jod eingebracht und elektrolytisch entwickelter Wasserstoff durchgeleitet. Wenn die Luft verdrängt war, wurde die Lampe gezündet, und die Sperrflüssigkeit aus blauer Lackmuslösung zeigte durch Farbumschlag in Rot nach kurzer Belichtungszeit bei gleichzeitiger Gasdurchleitung eingetretene Bildung von Säure, also von Jodwasserstoff, an. Zur besseren Sichtbarmachung des Farbenumschlags war dafür Sorge getragen worden, daß der Joddampf zwischen Reaktionsraum und Sperrflüssigkeit aus dem Gasgemisch durch Kühlung entfernt wurde.

Dieser qualitative Anhalt findet durch die in Tabelle 1 mitzuteilenden Ergebnisse der Versuche mit ruhenden Gasen seine Bestätigung und Ergänzung. In Spalte I ist die Nummer des Versuches, in II die Dauer der Belichtung in Minuten, in III Druck und Temperatur bei Rohrfüllung, in IV die gefundene Menge Jod (v_{J_2}) und Jodwasserstoff (v_{HJ}) — als Volumengröße in ccm bei 0^0 und 760 mm ausgedrückt, — in V die Zersetzung respektive Bildung eingetragen. Die Zersetzung berechnet sich aus folgender Beziehung:

$$x = \frac{2v_{J_2}}{2v_{J_2} + v_{HJ}},$$ die Bildung nach $$y = \frac{v_{HJ}}{2v_{J_2} + v_{HJ}}.$$

Bei der Bildung wurde von äquivalenten Wasserstoff- und Jodmengen ausgegangen, wie sie erhalten werden, wenn ein mit Jodwasserstoff gefülltes Quarzrohr vor einer Heraeusschen Quarzquecksilberlampe eine Stunde

1) Beschrieben bei Coehn und Prigent, Z. f. Elektrochemie. 20. 275. 1914.

lang liegend bei gewöhnlicher Temperatur belichtet wird. Durch Abscheidung von Jod wird das System heterogen, und der Endzustand liegt bei vollständiger Zersetzung, was durch besonderen Versuch nachgewiesen wurde. Die Ergebnisse über Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff in Quarzglas sind die folgenden:

Tabelle 1. Versuche in Quarzglas.

a) Zersetzung.

I	II	III		IV a	IV b	V
No.	Dauer der Belichtung in Min.	Druck beim Abschmelzen	Temp.	Gefundene Jod V_{J_2}	Mengen Jodwasserstoff V_{HJ}	Zersetzung x
1	2	739,5	14,0	1,178	2,767	0,4603
2	4	„	„	1,748	1,034	0,7717
3	10	„	„	2,245	0,3635	0,9251
4	15	„	„	2,012	0,4281	0,9038
5	15	„	„	2,100	0,3231	0,9286
6	15	749,0	13,2	2,232	0,3231	0,9325
7	80	739,5	14,0	2,253	0,420	0,9240
8	30	„	„	2,148	0,4038	0,9141
9	30	„	„	2,220	0,4119	0,9244
10	60	749,0	13,2	2,277	0,3392	0,9307

Zersetzung im Mittel aus (3 bis 10): 0,9229

In 10 Minuten ist also der Endzustand sicher erreicht.

b) Bildung.

I	II	III		IV a	IV b	V Bildung: y
1	60	750,5	13,2	2,209	0,3866	0,0804
2	60	739,5	14,0	2,409	0,3734	0,0719
		y im Mittel:				0,0761

Zersetzung und Bildung in dem durch Quarz durchgelassenen Lichte führen genau zum selben Endzustand, der also für Jodwasserstoff ohne irgend welche Schwierigkeiten festgestellt ist.

B. Jodwasserstoff in Uviolglas.

Die leichte Darstellung äquivalenter Jod- und Wasserstoffgemenge (wie eben erwähnt) führte dazu, statt Uviolglasröhren mit Jodwasserstoff zu füllen, gefüllte Quarzröhren mit Uviolglas umhüllt zu belichten. Es konnte also auf diese Weise erreicht werden, daß die zur Zersetzung wie auch zur Bildung bestimmten Röhren unter gleichen äußeren Bedingungen bei ein und derselben Füllung beschickt wurden, wodurch größere Regelmäßigkeit der Resultate gewährleistet ist. Die Resultate gibt folgende Tabelle:

Tabelle 2.

Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff im Uviolrohr.

b = 749,0 mm, t = 13,2° bei Füllung.

1. Zersetzung.

I	II	IIIa	IIIb	IV
Nr.	Belichtungszeit in Std.	Gefundene Mengen: Jod V_{J_2}	Gefundene Mengen: Jodwasserst. V_{HJ}	Zersetzung x
1	1	0,578	4,318	0,2112
2	3	0,782	3,425	0,3134
3	6	1,348	3,094	0,4656
4	9	1,567	2,439	0,5623
5	32	1,915	0,5004	0,8844

2. Bildung.

1	10	2,652	—	keine
2	30	2,358	—	Bildung

Siehe Figur 2.

In Uviolglas läßt sich also die Zersetzung sehr weit verfolgen, eine Bildung aber nicht konstatieren, sodaß der Endzustand bei 100 % Zersetzung liegen muß.

C. Jodwasserstoff in Glas.

Auch hier wurden aus demselben Grunde wie bei Uviolglas Quarzröhren in einem umhüllenden Glasrohr belichtet.

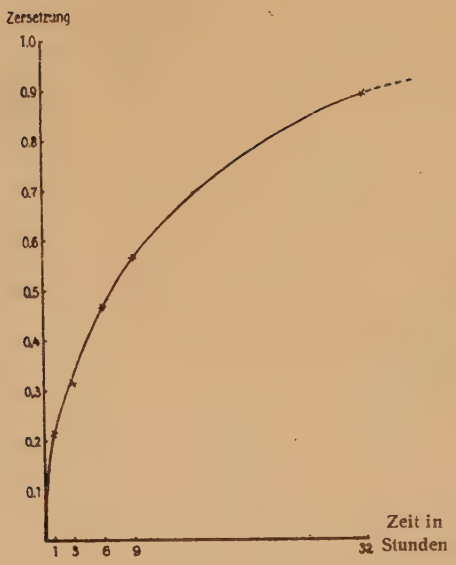

Fig. 2.

Tabelle 3.

Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff in Glas.

$b = 750{,}5$ mm, $t = 12{,}2^0$.

1. Zersetzung.

I	II	IIIa	IIIb	IV
Nr.	Belichtungszeit in Std.	Gefundene Menge V_{J_2}	V_{HJ}	Zersetzung x
1	7	0,239	4,938	0,0823
2	17	0,582	4,254	0,2148

2. Bildung.

1	15	3,497	—	keine Bildung

Die Verhältnisse liegen genau so wie bei Uviolglas: Eine Zersetzung ist zu konstatieren, aber keine Bildung, so daß auch hier völlige Zersetzung den Endzustand vorstellen würde.

Zusammenfassend kann über das Verhalten von Jodwasserstoff in Quarz, Uviolglas und Glas bei Belichtung gesagt werden, daß sowohl Reaktionsgeschwindigkeit wie auch Endzustand verschieden ist. Während in Quarz der Endzustand in 10 Minuten längst erreicht ist, in Uviolglas in 68 Stunden schätzungsweise erreicht wäre, ist in Glas eine solche Schätzung schon schwer ausführbar. Der Endzustand liegt in Quarzglas bei 93 % Zersetzung, in Uviolglas sicher bei 100 % Zersetzung, und auch in Glas scheint der Endzustand diesem Zersetzungsgrade zuzustreben. Sicher ist in Glas auch das thermische Gleichgewicht überschritten, das für die Temperatur von 270° — die Lampentemperatur liegt zwischen 240° und 300° — bei 6,2 % Zersetzung[1]) liegt.

Auf diese teilweise unerwarteten Resultate soll bei Besprechung der Absorption von Jodwasserstoff und Jod zurückgekommen werden.

D. Bromwasserstoff in Quarzglas.

Bei Jodwasserstoff in Quarzglas war eine zeitliche Verfolgung der Zersetzung wegen der großen Zersetzungsgeschwindigkeit nicht möglich, beim Bromwasserstoff dagegen ließ sich die Abhängigkeit der Zersetzung von der Zeit sehr gut verfolgen. Es wurden deshalb einige Reihen von Zeitversuchen angestellt, die mitgeteilt werden sollen.

1) Nernst, Z. f. Elektrochemie, 15, 687, 1909.

Tabelle 4.

1. Reihe b = 752,0 mm, t = 19.0°

I	IIa	IIb	III
Zeit in Min.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zers.
5	1,270	3,069	0,4528
15	1,840	1,131	0,7649
30	2,488	0,5735	0,8967
45	2,393	0,2746	0,9457
60	2,441	0,1454	0,9711
120	2,367	0,0808	0,9853
180	2,488	0,0727	0,9856

2. Reihe b und t nicht beobachtet (wie in 1 u. 3 Atm. Dr. u. Zimmert.)

I	IIa	IIb	III
Zeit in Min.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zers.
5	0,9587	2,754	0,4105
15	2,566	1,074	0,7447
30	2,159	0,420	0,9113
45	2,554	0,250	0,9533
60	2,327	0,0727	0,9846
120	2,327	0,008	0,9983
180	2,027	0,646	0,9843

3. Reihe b = 759,0 mm, t = 12.0°

I	IIa	IIb	III
Zeit in Min.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zers.
5	0,9752	2,908	0,4024
15	1,824	1,422	0,7195
35	2,490	0,6542	0,8839
45	2,226	0,3473	0,9276
50	2,490	0,1858	0,9641
120	2,327	0,0727	0,9843
180	2,300	0	1,0

Mittel aus den drei Reihen

I	II
Zeit in Minuten	Zersetzung im Mittel
5	0,4219
15	0,7430
30	0,8973
45	0,9422
60	0,9733
120	0,9894
180	0,9900

(s. Figur 3.)

Alle drei Reihen fallen zusammen, sodaß unter den eingehaltenen Bedingungen zur Vermeidung des Luftsauerstoffs sich ein gut reproduzierbarer Reaktionsver-

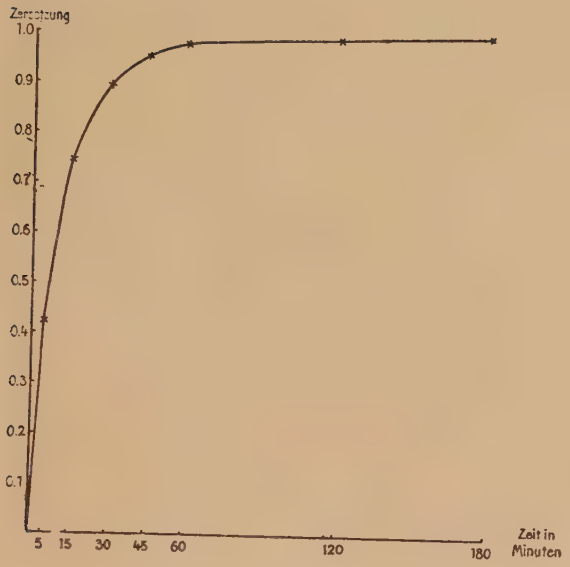

Fig. 3.

lauf ergibt. In vier Stunden ist die Zersetzung quantitativ, wie noch in einer besonderen Versuchsreihe gezeigt wurde:

Tabelle 5.

Belichtung von Bromwasserstoff vier Stunden lang.
b = 751,5 mm, t = 14.0° bei Füllung.

I	IIa	IIb	III
Nr.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zersetzung
1	2,446	0,0404	0,9918
2	2,394	0	1,0
3	2,364	0	1,0
4	2,781	0	1,0

Bromwasserstoff in Quarzrohr erleidet also in vier Stunden quantitative Zersetzung.

E. Bromwasserstoff in Uviolglas.

Ebenso wie bei Jodwasserstoff ist auch hier die Herstellung aequivalenter Wasserstoff- und Bromgemische aus dem Vorhergehenden gegeben, was umso angenehmer ist, als ein aequivalentes Brom-Wasserstoffgemisch nicht einfach herzustellen ist. Zersetzungs- wie Bildungsversuche wurden daher mit Quarzröhren ausgeführt, die von Uviolglas umhüllt waren.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 6.

Zersetzung und Bildung von Bromwasserstoff in Uviolglas. (Füllung bei Atm. Druck u. Zimmertemperatur.)

Zersetzung				Bildung			
I	IIa	IIb	III	I	IIa	IIb	III
Zeit in Std.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Zers.	Zeit in Std.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Bildung
4	0,0366	4,685	0,0154	4	2,099	0,5654	0,1187
8	0,0878	4,483	0,0377	10	2,050	1,147	0,2186
20	0,125	4,006	0,0587				

Für Uviolglas ist der Gleichgewichtszustand nicht erreicht. Zur Einstellung hätte es vieler Stunden bedurft. Man sieht jedoch, daß die Tendenz der Bildung größer ist als die der Zersetzung, sodaß der Gleichgewichtszustand bei geringerer Zersetzung liegen wird.

F. Bromwasserstoff in Glas.

Zersetzungs- wie Bildungsversuche wurden mit Quarzröhren in Glashülle ausgeführt.

Tabelle 7.

Zersetzung und Bildung von Bromwasserstoff in Glas.

(Füllung bei Atm. Druck u. Zimmer-Temperatur.)

Zersetzung		Bildung			
I	II	I	IIa	IIb	III
Zeit in Std.	Zers.	Zeit in Std.	V_{Br_2}	V_{HBr}	Bildung
4	Keine Zersetzung	5	2,350	1,090	0,1983
8		14	1,433	1,914	0,4004

In Glas tritt also keine Zersetzung mehr auf; der Endzustand wird bei völliger Bildung liegen. Dieses Ergebnis stimmt mit den schon früher angeführten von Richardson einerseits und Kastle und Beathy andererseits überein.

Dir Wirkung des Lichtes, das durch die verschiedenen Glassorten durchgelassen wird, ist also bei Bromwasserstoff ganz verschieden. Während der Endzustand in Quarzglas bei vollständiger Zersetzung liegt, liegt er in Uviolglas jedenfalls bei geringer Zersetzung und scheint in Glas bei vollständiger Vereinigung zu liegen. Also wechselt die Wirkung des Lichts hier vollständig den Charakter. Daß die Endzustände in Uviolglas und Glas erst in vielen Stunden erreicht sein würden, war auch bei Jodwasserstoff zu beobachten.

G. Chlorwasserstoff in Quarzglas.

Von Coehn und Wassiljewa war die Zersetzung im strömenden Chlorwasserstoffgas mitgeteilt worden. Der Gleichgewichtszustand des ruhenden Gases wurde durch vorliegende Untersuchung festgestellt. Um keine Fehler durch Rückbildung von Chlorwasserstoff im Tageslicht nach erfolgter Zersetzung in der Quecksilberlampe aufkommen zu lassen, erfolgte die Belichtung der Quarzrohre in einer Dunkelkammer, wo dann auch bei rotem Licht nach Ausschalten der Quecksilberlampe die Kapillare des Quarzrohres unter Jodkaliumlösung abgebrochen wurde. Die Ergebnisse bilden

Tabelle 8.

Chlorwasserstoffzersetzung in Quarzglas.

Nr.	Zeit in Min.	V_{Cl_2}	V_{HCl}	Zersetzung x
1	10	0,0117	4,749	0,004903
2	15	0,010	4,693	0,004244
3	60	0,011	5,379	0,00432
4	60	0,0117	5,040	0,00461
5	120	0,0117	4,677	0,004966
6	360	0.0117	4,701	0,00494
			Mittel x =	0,004664

Man ersieht daraus, daß bei Belichtung von 10 bis 360 Minuten der beobachtete Zersetzungsgrad sich nicht ändert und somit als Gleichgewichtszustand angesehen werden muß. Wahrscheinlich wird dieses Gleichgewicht schon in wenigen Sekunden erreicht, da von der Gegenseite her eine Vereinigung des Chlorknallgases im Sonnenlicht momentan erfolgt und in dem intensiven Licht

der Quecksilberlampe wahrscheinlich ebenso erfolgen wird. Von der Erreichung des Gleichgewichts von der Gegenseite wurde abgesehen. Der Gleichgewichtszustand des strömenden Chlorwasserstoffgases bei der Untersuchung von Coehn und Wassiljewa und des ruhenden hier ist nach der vorhergehenden Bemerkung dann wohl als gleich zu betrachten, und in der Tat ist der von Coehn und Wassiljewa gefundene Zersetzungswert $x = 0{,}25\ \%$ und der vorliegende $x = 0{,}46\ \%$ von derselben Größenordnung, und der Unterschied wird verständlich, wenn man bedenkt, daß vorliegende Resultate durch Titration kleiner absoluter Mengen gefunden wurden.

Daß in Uviolglas und Glas keine Zersetzung erfolgt, war bereits von Coehn und Wassiljewa festgestellt worden.

Aus den mitgeteilten Zeitversuchen lassen sich für die ausreichend langsam verlaufenden Vorgänge, nämlich die Zersetzung von Jodwasserstoff in Uviolglas und die von Bromwasserstoff in Quarz in üblicher Weise Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Es ist aber bereits mehrfach darauf hingewiesen worden, daß bei photochemischen Reaktionen das Geschwindigkeitsgesetz von dem Grade der Lichtabsorption bei der gewählten Versuchsanordnung abhängt[1]), die Geschwindigkeitskonstante also nicht wie bei thermischen Reaktionen im homogenen System einen Schluß auf den Mechanismus des Vorganges zuläßt. Ohne also in dieser Richtung Folgerungen ziehen zu wollen, seien für etwaige spätere Anknüpfungen an diese Versuche die Zahlen mit-

1) Vgl. Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chemie 85, 332, 1913.

geteilt, welche die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erster und zweiter Ordnung ergibt.

Tabelle 9.

Jodwasserstoff in Uviolglas.

Zeit in Stunden	Zersetzung x	k_1	k_2
1	0,2112	0,1030	0,2677
3	0,3134	0,0544	0,1515
6	0,4656	0,0454	0,1452
9	0,5623	0,0399	0,1427
32	0,8844	0,0293	0,2391

Bromwasserstoff in Quarz.

Zeit in Minuten	Zersetzung x	k_1	k_2
5	0,4105	0,0459	0,139
15	0,7447	0,0395	0,195
30	0,9113	0,0351	0,0343
45	0,9533	0,0296	0,454
60	0,9846	0,0302	1,065

k_1 für Jodwasserstoff und k_2 für Bromwasserstoff zeigen einen ausgesprochenen Gang, ergeben also keine Konstante. Zersetzung von Jodwasserstoff als Reaktion zweiter Ordnung betrachtet, würde allenfalls annehmbare Werte der Konstanten ergeben, während sich bei Bromwasserstoff eine gute Konstanz für die erste Ordnung findet.

II. Teil.

Die Lichtabsorptionen der Halogenwasserstoffe und ihrer Komponenten.

Die Ergebnisse der Untersuchung über die Wirkung des Lichtes auf die Halogenwasserstoffgase können durch Kenntnis der Absorption des Lichtes für die betreffenden Gase ergänzt und verständlich gemacht werden. Jedoch fehlen für die Absorption der Halogenwasserstoffgase nähere Angaben. Da alle diese Gase farblos sind, so ist eine Absorption im ultravioletten Gebiet zu erwarten.

Ueber die Absorptionsspektren von Jod, Brom und Chlor im sichtbaren Licht liegen ziemlich ausführliche Untersuchungen vor, deren Ergebnisse in einer Arbeit von Liveing und Dewar [1]) sämtlich wiederkehren, die auch die Absorption im Ultraviolett behandelt. Leider fehlen in dieser letzten Arbeit Angaben über die den einzelnen Absorptionen entsprechenden Schichtdicken. Daher wurden sowohl Absorption der Halogenwasserstoffe wie auch erneut die der Halogene in Abhängigkeit von der Schichtdicke festgestellt.

Da die Absorption der Halogenwasserstoffgase nur im Ultraviolett liegen konnte, so wurde der benutzte

1) Chemical News 47, 121, 1883.

Quarzspektrograph von Schmidt und Haensch auf das Ultraviolett eingestellt [1]). Die angenäherte Einstellung erfolgte mittels fluoreszierender Platte, die durch Aufgießen von einprozentiger Gelatinelösung untermischt mit wenig alkalischer Aeskulinlösung auf eine polierte Glasplatte erhalten war. Zur feineren Einstellung mußte eine Reihe von photographischen Aufnahmen mit vorheriger Drehung und Verschiebung des Kassettenhalters vorgenommen werden. Bei der endgültigen Einstellung stand die Kassette unter einem Winkel von 27° zur Achse der Kameralinse geneigt. Das so eingestellte Spektrumsgebiet erstreckte sich von 366 $\mu\mu$ bis 220 $\mu\mu$, was der unteren Grenze des von der Lichtquelle ausgesandten Ultravioletts entsprach. Als Lichtquelle wurde, um gleiche Bedingungen mit den bereits durchgeführten Gleichgewichtsversuchen einzuhalten, nicht das sonst übliche Eisenbogenlicht, sondern der Quecksilberlichtbogen benutzt. Es besteht allerdings zwischen der zu den Spektralaufnahmen benutzten Heraeusschen Quarzquecksilberlampe und der bei den Gleichgewichtsversuchen benutzten Coehnschen Lampe insofern ein Unterschied, als die Heraeussche mit hohem, die Coehnsche mit niederem Dampfdruck brennt Doch zeigte ein Vergleich der Heraeusschen mit einer anderen Quarzlampe, die durch ihre Gestalt (Fehlen der Einschnürung vor den Elektroden) niederen Dampfdruck erwarten ließ, daß die spektrale Verteilung und die Intensität der einzelnen Linien dieselbe ist; nur

1) Für die freundliche Ueberlassung des Quarzspektrographen sei auch an dieser Stelle dem früheren Direktor des Landwirtschaftlichen Instituts der Universität, Herrn Geheimrat Tollens, und dem jetzigen Direktor, Herrn Prof. Ehrenberg, bestens gedankt.

die Linie 254 $\mu\mu$ schien bei der Lampe mit niederem Dampfdruck größere Intensität zu besitzen, als bei der mit höherem. Sämtliche untersuchten Absorptionsspektra wurden photographiert.

Als Absorptionsröhren wurden 10 und 100 cm lange Glasröhren benutzt, an deren abgeschliffene Enden Quarzplatten mit Paraffin angekittet waren. Die Röhren besaßen einen seitlichen Ansatz mit Hahn und Schliff, welch letzterer die Verbindung mit der Füllungsapparatur herstellte und ebenfalls mit Paraffin abgedichtet wurde. Die Füllungsapparatur war für die Halogenwasserstoffe die gleiche wie die zur Füllung der Quarzrohre, die für Gleichgewichtsversuche verwendet wurden.

Zur Füllung der Absorptionsröhren mit Chlor wurde anstelle des Kolbens A und des U-rohres B ein kleiner nur 20 ccm fassender Kolben mit Tropftrichter sowie Trockenröhren gefüllt mit geglühtem Kupfersulfat und Phosphorpentoxyd benutzt. Die Entwickelung von Chlor erfolgte aus konzentrierter Salzsäure durch Braunstein, der schon vor dem Zusammenschmelzen der Glasteile in den Kolben eingebracht war. Zum Schutze des Quecksilbers des Manometers war vor diesem ein Dreiweghahn angebracht, der gestattete, die Entwicklung des Chlors in dem vorher evakuierten Raume nach Belieben festzustellen, dann aber nach Abschließen dieses Manometerraumes eingedrungenes Chlor durch Evakuieren sofort daraus zu entfernen.

Die Füllung der Absorptionsröhren mit Brom erfolgte mit derselben Apparatur durch Einführen von flüssigem Brom in den Kolben durch den Tropftrichter hindurch. Die Absorptionsröhre füllte sich dann mit

dem der Zimmertemperatur entsprechenden Dampfdruck, der aus den Messungen von Ramsay und Young [1]) bekannt ist.

Zur Absorptionsbestimmung von Jod konnten die eben beschriebenen Röhren nicht verwandt werden, da die Bestimmung oberhalb des Siedepunktes des Jods (180°) erfolgen muß und hier kein Kitt verwandt werden konnte, der vakuumdicht ist und von den Halogenen nicht angegriffen wird. An ihre Stelle trat ein 10 cm langes Quarzrohr von 1,5 cm lichter Weite mit angeschmolzenen planparallelen Platten aus geschmolzenem Quarzglas (da Bergkristallplatten sich nicht erhitzen lassen) an den Enden sowie einem Ansatz, durch den Jod in das Rohr einsublimiert werden konnte. Nach Einsublimieren einer durch Wägen bestimmten Menge Jod konnte dann das Quarzrohr durch Ansetzen an die Wasserstrahlpumpe evakuiert und am Ansatz abgeschmolzen werden. Zur Absorptionsmessung wurde das Rohr in einen elektrischen Ofen mit zwei seitlichen Oeffnungen gebracht, die als Eintritts- und Austrittsöffnung für die das Absorptionsrohr durchlaufenden Strahlen dienten. Die Temperatur an dem Reaktionsrohr betrug bei der Absorptionsmessung etwa 240°, derselben Temperatur, die in der Coehnschen Quarzquecksilberlampe herrscht.

Um die absorbierenden Mengen zu variieren, wurden die benutzten Röhren von 10 und 100 cm Länge bei verschiedenem Druck gefüllt, dann aber wurde, um Vergleiche zu ermöglichen, auf gleichen Druck und verschiedene Schichtdicke umgerechnet. Dies ist nur statthaft bei

1) Journal of chem. Society, 49, 453, 1886.

Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für Gase $J = J_0 \cdot e^{-kpd}$, wo das Produkt p.d, Druck × Schichtdicke, für einen konstanten Wert beliebig in den Faktoren variiert werden kann, ohne daß sich die Absorption ändert. Messungen von Ångstroem [1]) an Kohlensäure, Liveing und Dewar [2]) und Warburg [3]) an komprimiertem Sauerstoff zeigten Abweichungen vom Beerschen Gesetz, bei andern Gasen, von Eva von Bahr [4]) untersucht, zeigte sich Uebereinstimmung. Durch besonderen Versuch konnte gezeigt werden, daß die Absorption von Chlor von 100 cm Schichtdicke bei 1/10 Atm. die gleiche war wie von 10 cm und 1 Atmosphäre. In den kleinen Grenzen, in denen der Druck bei den vorliegenden Messungen variiert wurde, erscheint deshalb die Umrechnung von Absorptionen von gleicher Schichtdicke und verschiedenem Druck in solche von gleichem Druck und verschiedener Schichtdicke berechtigt.

Ein weiterer Unterschied in den verschiedenen Messungsreihen besteht noch darin, daß die Absorption von Jod bei 240°, die der anderen Gase bei gewöhnlicher Temperatur untersucht wurde. Eine Aenderung der Absorption mit der Temperatur ist im Beerschen Gesetz nicht vorgesehen; sie wäre auch nur dann verständlich, wenn bei höherer Temperatur molekulare Umwandlungen eintreten. Die bei Jod einzig in Betracht kommende molekulare Aenderung, die Dissoziation des Jodmoleküls in die Atome wird erst bei 500° merklich. Doch konnte auch hier noch durch den

1) Annalen der Physik, 6, 163, 1901.
2) Proc. Roy. Soc. 46, 222, 1889.
3) Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wiss. Jahrg. 1915, 230.
4) Ann. d. Phys. 33, 585, 1910.

Versuch gezeigt werden, daß ein Vergleich der Absorption bei verschiedenen Temperaturen möglich ist, da eine 10 cm lange Schicht von Jodwasserstoff bei 1/25 Atm. Druck bei gewöhnlicher Temperatur und 240° die gleiche Absorption zeigt und eine ebensolche Schicht von Chlor sich ebenso verhält. Bei Chlor in 10 cm Schicht und 1 Atm. Druck verschwindet bei Temperaturerhöhung auf 240° die letzte, ohnehin nur noch schwach sichtbare Linie 280 $\mu\mu$, und das Absorptionsband verbreitert sich bis zur nächsten Linie 276 $\mu\mu$. Man ersieht daraus, daß mit wachsender Anzahl absorbierender Moleküle die Absorption bei höherer Temperatur eine wenn auch nicht wesentliche Aenderung erfährt. Von Anbringen einer Korrektion bei den Absorptionen von Jod in größeren Schichtdicken wurde abgesehen.

Zur Identifizierung der Absorptionsgrenzen wurde das durch Messungen von Kayser und Runge sowie von Stiles bekannte Emissionsspektrum des Quecksilbers über das Absorptionsspektrum photographiert.

Zur Ermittelung der Ausdehnung des Quecksilberlampenspektrums ins äußerste Ultraviolett hinein war vorher noch durch Ueberphotographieren des Cadmiumfunkenspektrums als Normalspektrum über das Emissionsspektrum der Quecksilberlampe die Grenze nach abnehmenden Wellenlängen hin zu 220 $\mu\mu$ gefunden worden.

Die zur Aufnahme verwandten Eisenberger Reformplatten mit Agfa-Hydrochinonlösung (1 : 3) entwickelt, erwiesen sich für das Ultraviolett als wohl geeignet.

Bei allen untersuchten Gasen trat nun in jeder

Schichtdicke Auslöschung einzelner Linien oder Gebiete auf. Es konnte daher ein Diagramm nach der Methode von Hartley-Baly aufgestellt werden, das die Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke wiedergibt. Als Abszissen wurden auf-

Tabelle 10.

Jodwasserstoff p = 1 Atm.		Bromwasserstoff p = 1 Atm.		Chlorwasserstoff p = 1 Atm.	
d in cm	λ in $\mu\mu$	d	λ	d	λ
0,4	254	0,4	226	0,4	220
0,8	265	0,8	230	0,8	222
2	276	2	235	2	222
10	297	10	245	10	222
50	334	50	254	50	
100	334	100	264	100	

Jod p = $^1/_2$ Atm.		Brom p = $^1/_2$ Atm.			Chlor p = $^1/_2$ Atm.		
d	λ	d	λ_1	λ_2	d	λ_1	λ_2
0,4	224	0,4	220		0,4	344	344
0,8	226	0,8	222	366	0,8	334	350
2	230	10	230	339	2	313	366
5	248	20	238	334	10	289	
7,5	280	30	246	334	20	280	
10	289	50	280	334	50	270	
20	313				100	265	
30	334						
60	366						

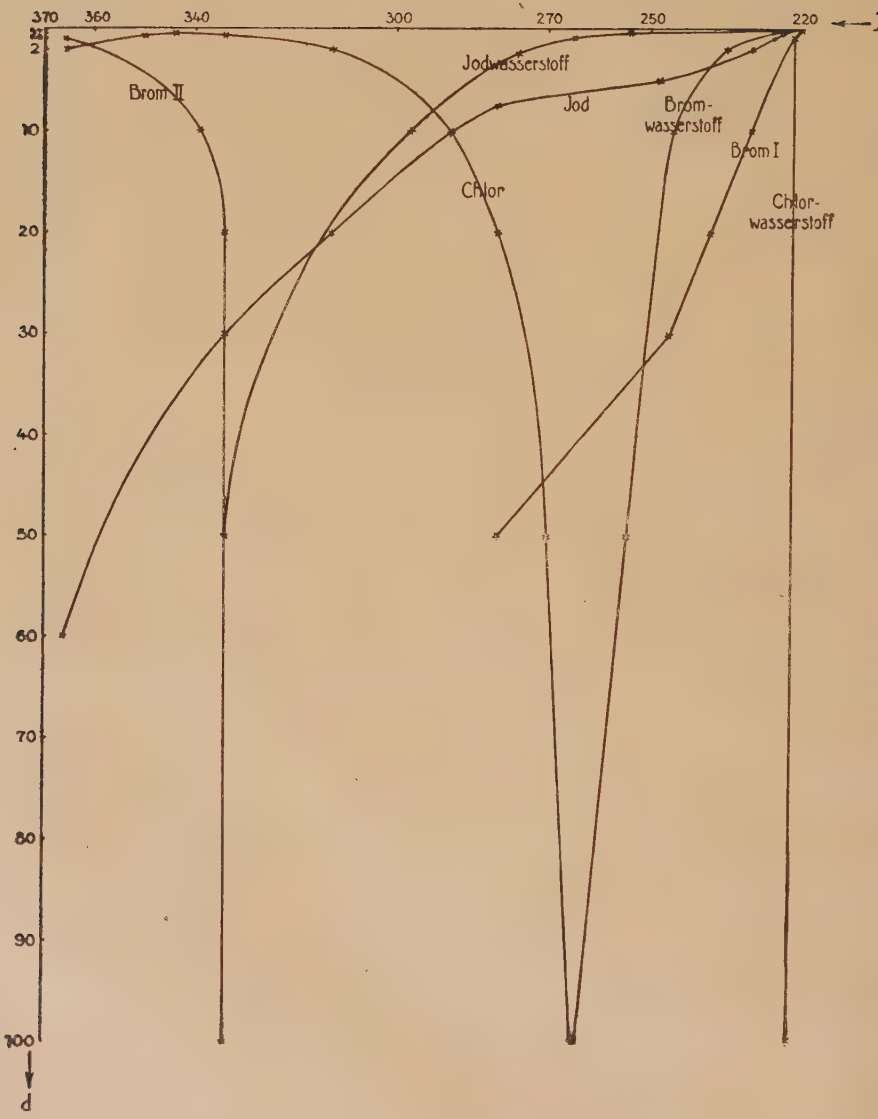
370
360
340
300
270
250
220
λ
2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
d
Brom II
Jodwasserstoff
Jod
Brom-
wasserstoff
Brom I
Chlor
Chlor-
wasserstoff

Fig. 4.

getragen die Schichtdicken d, als Ordinaten, die die Absorptionsgrenze bezeichnenden letzten nicht ausgelöschten Linien in Wellenlängen λ. Die Zahlen sind in Tabelle 10 zusammengestellt, wobei beachtet werden möge, daß die Absorptionen von Jod, Brom und Chlor mit denen von doppelt so großen Volumina Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff verglichen werden müssen, um die Verhältnisse bei den Gleichgewichtsversuchen zu erklären.

Im einzelnen sei über die gefundenen Absorptionen noch folgendes gesagt: Bei Jodwasserstoff ist in 50 cm-Schicht die Absorption bereits dieselbe wie in 100 cm-Schicht, demnach absorbiert Jodwasserstoff nur Licht von Wellenlängen unterhalb 334 $\mu\mu$. Die Absorption von Bromwasserstoff scheint in 100 cm-Schicht dem Absorptionsbanden-Ende ebenfalls sehr nahe gekommen zu sein, und die Absorption von Chlorwasserstoff liegt bei der kleinsten bis zur größten untersuchten Schichtdicke konstant bei den allerletzten von Quarz durchgelassenen Wellenlängen 222—220 $\mu\mu$.

Die Absorptionsbande von Jod ist bedeutend breiter wie die von Jodwasserstoff und auch die von Brom wird breiter als die von Bromwasserstoff. Daß die Kurvenform für die Absorption des Jods nicht den übrigen ähnlich ist, liegt daran, daß die Linie 254 $\mu\mu$, die intensivste des ganzen Spektrums, noch nicht ausgelöscht ist, während die benachbarten schwächeren dies schon sind, so daß zwischen 5 cm und 7.5 cm, wo dann auch 254 $\mu\mu$ ausgelöscht ist, ein plötzliches Ansteigen eintritt, während die Kurve nachher normal verläuft. Eine selektive Absorption ist jedoch hier nicht anzunehmen, vielmehr ist dieses Verhalten sicher

nur eine Folge der Wahl der Lichtquelle, da bei Spektren mit gleichmäßig verteilter Intensität ein solches Verhalten nicht gut denkbar wäre.

Die Absorptionskurve von Brom bricht deshalb so früh ab, weil es nicht möglich war, das 100 cm lange Rohr mit höherem als 190 mm Druck zu füllen, wozu höhere Temperatur als die erreichte von 23° nötig gewesen wäre, was die Paraffinkittung nicht zuließ.

Die Absorptionskurve von Chlor endlich besitzt bei 344 $\mu\mu$ ein Absorptionsmaximum, das schon Liveing und Dewar in größeren Grenzen vorausgesagt hatten.

Aus den in Quarzgefäßen erhaltenen Absorptionskurven der untersuchten Stoffe läßt sich auch die Abhängigkeit der Absorption in Uviolglas und Glas von der Schichtdicke ablesen. Man hat zu beachten, daß die Stoffe, die ultraviolette Endabsorption besitzen, dann nicht mehr von 220 $\mu\mu$, der Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes, sondern von 254 $\mu\mu$ und 300 $\mu\mu$, den Durchlässigkeitsgrenzen des Uviolglases und Glases an absorbieren. Die absorbierenden Schichten sind dann von der Projektion desjenigen Kurvenpunktes auf die Ordinatenachse zu rechnen, dessen Abszisse 254 $\mu\mu$ beziehungsweise 300 $\mu\mu$ entspricht. Man findet auf diese Weise für die Halogenwasserstoffe, daß Jodwasserstoff schwächer in Uviolglas absorbiert als in Quarz und in Glas noch schwächer als in Uviolglas, Bromwasserstoff nur noch schwach in Uviolglas, überhaupt nicht mehr in Glas, und Chlorwasserstoff nur in Quarz, nicht mehr in Uviolglas und Glas. Von den Halogenen absorbiert Jod schwächer in Uviolglas und Glas als in Quarz, Brom in Uviolglas und Glas in der äußersten Ultravioletabsorptionsbande schwächer als in Quarz und

Chlor absorbiert in Uviolglas ebenso wie in Quarz, während in Glas sich die Absorption bei größeren Schichten ändern wird, da dann die Durchlässigkeitsgrenze des Glases die Absorptionskurve schneidet.

Auf eine periodische Erscheinung bei den aufgestellten Absorptionskurven sei noch aufmerksam gemacht. Die Absorptionsgrenze von Bromwasserstoff (264 $\mu\mu$) nimmt einen mittleren Wert ein zwischen der von Jodwasserstoff (334 $\mu\mu$) und von Chlorwasserstoff (222 $\mu\mu$), und man kann allgemein für die gefundenen Absorptionen sagen, daß nicht allein für die Halogene von Chlor zu Jod, sondern auch für die Halogenwasserstoffe von Chlorwasserstoff zu Jodwasserstoff eine Bathochromie, eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach längeren Wellen hin eintritt.

Als periodische Erscheinung ist bemerkenswert noch das Zusammenfallen der Absorptionsgrenzen von Chlor und Bromwasserstoff bei 265 $\mu\mu$ einerseits, sowie das der im Molekulargewicht nächst höheren entsprechenden Brom und Jodwasserstoff bei 334 $\mu\mu$ andererseits.

Auf einen grundsätzlichen Unterschied in den Absorptionskurven, der im folgenden eine Rolle spielt, sei endlich noch hingewiesen. Man kann die Absorptionskurven einteilen in solche, die steil abfallen, die also in nicht allzugroßer Schicht die Grenzen der Absorptionsbande erreichen und bei weiterer Steigerung der Schichtdicke unverändert bleiben, und in solche, die flach abfallen und deren Absorptionsgrenzen bei größeren Schichtdicken noch nicht erkennbar sind. Zu der ersten Gruppe gehören die Absorptionskurven der

drei Halogenwasserstoffe, der Kurvenast der Absorptionskurve des Chlors mit der Absorptionsgrenze 365 $\mu\mu$ im Ultraviolett, sowie der Ast der zweiten Absorptionskurve des Broms mit der Absorptionsgrenze 334 $\mu\mu$ im Ultraviolett. Zu der zweiten Gruppe müssen dagegen gerechnet werden die Absorptionsgrenze des Broms im äußersten Ultraviolett, sowie die des Jods im Ultraviolett. Die Wichtigkeit dieser Unterscheidung wird im folgenden klar.

III. Teil.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

In der Einleitung war gesagt worden, daß einem photochemischen Umsatz eine Lichtabsorption vorausgegangen sein muß.

Diese Bedingung ist wohl notwendig, jedoch nicht hinreichend. Bei den untersuchten Gasen finden sich denn auch einige Fälle, wo wohl Absorption, aber kein entsprechender Umsatz gefunden wurde.

Eine Erklärung der unerwarteten Ergebnisse kann aus dem bereits angeführten Unterschied der Absorptionsspektren entwickelt werden. Luther [1]) wies bereits auf die Erfahrungstatsache hin, daß Stoffe mit steiler Absorptionsbande in vergleichbaren Fällen lichtempfindlicher sind, als die Stoffe mit langsam abfallender und breiter Absorptionskurve. Er führt aus [2]), daß ein steiler Abfall der Absorptionskurve das Vorhandensein reiner Resonanzenergie andeutet, welche Synchronismus zwischen den Eigenschwingungen der Elektronen im Molekül und dem periodischen Wechsel-

1) Die Kultur der Gegenwart: Luther, Photochemie S. 327.
2) Z. f. Elektrochemie. Bd. 14, 452. 1908.

feld des Lichts erfordert und welche dementsprechend zur Lockerung des Verbandes, d. h. zu chemischen Veränderungen führt. Neben dieser Resonanzenergie kann „Dämpfung“ vorhanden sein, welcher eine Umwandlung der absorbierten Energie in Wärme entspricht. Die Dämpfung zeigt sich in einem flachen Abfall der Absorptionskurve. Es wäre hiernach also photochemische Empfindlichkeit mit starkem Abfall der Absorptionskurve (d. h. geringer Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke) verbunden und ein flacher Abfall der Absorptionskurve würde auf das Vorhandensein thermischer Absorption weisen. Die folgenden experimentellen Ergebnisse ordnen sich diesen Ueberlegungen sehr gut unter.

1. Jodwasserstoff und Jod.

Die Absorption von Jodwasserstoff in Quarzglas in einer Schicht von 0,4 cm, die der bei den Gleichgewichtsversuchen vom Licht durchstrahlten Schicht entspricht, erstreckt sich von 220 bis 254 $\mu\mu$, die des Jods von 220 bis 224 $\mu\mu$. Setzt man die Breite der hier absorbierten Gebiete proportional den absorbierten Lichtintensitäten, so wird man aus dem Verhältnis dieser Zahlen 34 : 4 auf eine weitgehende Zersetzung schließen können. Die mitgeteilten Versuche ergaben in der Tat einen Gleichgewichtszustand bei 92,29 % Zersetzung.

Die Absorptionen von Jodwasserstoff und Jod nehmen nun pro Schichtdickeneinheit verschieden zu und zwar so, daß die Absorption von Jod relativ schneller wächst, als die von Jodwasserstoff. Würde

nun die photochemische Empfindlichkeit lediglich von der Absorption der reagierenden Stoffe abhängen, so wäre zu erwarten, daß die Zersetzung des Jodwasserstoffs in Uviolglas ($\lambda > 254\,\mu\mu$) viel geringer als in Quarz wäre und daß in Glas ($\lambda > 300\,\mu\mu$) sogar die Bildung des Jodwasserstoffs die Zersetzung überwiegen würde. Die ausgeführten Versuche in Uviolglas und Glas ergaben jedoch, daß beide Male der Gleichgewichtszustand bei vollständiger Zersetzung liegt. Daraus ergibt sich, daß das von Jod absorbierte Licht von der Wellenlänge $254\,\mu\mu$ aufwärts nur in Wärme-, nicht in chemische Energie umgewandelt wird. Das aber ist genau das Verhalten, auf welches — nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes — aus der Gestalt der Absorptionskurve des Jods, die langsam über ein großes Wellengebiet abfällt, zu schließen ist.

Aber nicht allein oberhalb $254\,\mu\mu$ wird Jod absorbierte Lichtenergie in Wärmeenergie überführen, sondern auch in kleinen Wellenlängen, denn es ist nicht anzunehmen, daß eine Aenderung des chemischen Ausnutzungskoeffizienten — des Bruchteils absorbierter Lichtenergie, der in chemische Energie übergeführt ist — zwischen $220\,\mu\mu$, wo der Koeffizient > 0 ist, und $254\,\mu\mu$, wo er $= 0$ ist, sprunghaft erfolgt. Es ist vielmehr anzunehmen, daß der Ausnutzungskoeffizient mit zunehmender Wellenlänge vom Maximum der Absorption an kleiner wird und bei der Wellenlänge $254\,\mu\mu$ bereits zu Null geworden ist.

Diese Annahme kann durch Versuche mit aequivalenten Wasserstoff- und Jodmengen unter verschiedenem Druck geprüft werden. Bei vergrößertem Druck und gleicher Schichtdicke oder für Ablesung aus den

Absorptionskurven umgerechnet bei vergrößerter Schichtdicke und gleichbleibendem Druck wird die von Jod und Jodwasserstoff absorbierte Lichtmenge sich vergrößert haben, und zwar so, daß die Absorption von Jod dann relativ größer wird gegenüber Jodwasserstoff. Dann hat sich das Absorptionsspektrum des Jods um Wellenlängen vergrößert, deren Ausnutzungskoeffizient kleiner geworden ist und Jodwasserstoff um solche, deren Ausnutzungskoeffizient, den obigen Ausführungen gemäß, gleichgeblieben ist. Man hätte also mit zunehmender Schichtdicke nicht, wie die Betrachtung der Absorptionsgrößen allein ergibt, eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite der Bildung zu erwarten, sondern unter Berücksichtigung des Absorptionsverlaufs das Entgegengesetzte.

Zur Prüfung dieses Schlusses wurden die folgenden Versuche über Bildung von Jodwasserstoff bei verschiedenem Druck durchgeführt:

Die Beschickung der Quarzrohre geschah in der Weise, daß ein — wie früher beschrieben — gereinigtes Quarzrohr mittels Quarz-Glasschliffs an eine kleine Jod enthaltende Retorte angesetzt wurde, von wo durch Erhitzen der Retorte und Verbindungsteile mit Quarzrohr in das letztere Jod einsublimiert werden konnte, dessen Menge durch Wägung vor und nach der Füllung festgestellt wurde. Durch Neueinsublimieren oder Hinaustreiben durch Erhitzen konnte die Jodmenge auf einen gewünschten Betrag gebracht werden. Zum Einfüllen des Wasserstoffs wurde der Schliff abgeschnitten und das Rohr mit einem kapillaren Ende an den benutzten Wasserstoffentwicklungsapparat mittels Ventilschlauches angesetzt, mit dem anderen an

ein T-Stück, dessen einer Schenkel zum Quecksilberdruckmesser sich fortsetzte und dessen anderer Schenkel zur Wasserstrahlpumpe führte. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 5%iger Kalilauge an einer Nickelelektrode entwickelt und durch conc. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die im Quarzrohr befindliche Luft war nach fünfmaligem Evakuieren und Einlassen von Wasserstoff verdrängt.

Dann wurde nach nochmaligem Evakuieren das Rohr mit Wasserstoff von gewünschtem Unterdruck gefüllt. Die Belichtung des Rohres in der Quecksilberlampe erfolgte bedeutend länger als bei den Zersetzungsversuchen zur Einstellung des Gleichgewichts nötig war (zehn Minuten); sie erfolgte eine Stunde. Einmal brauchte das feste Jod Zeit, um zu verdampfen, dann aber sollte auch genügende Durchmischung von Jod und Wasserstoff stattfinden.

Die gefundenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wo v_{H_2}, v_{J_2} und v_{HJ} in der früher beschriebenen Weise ermittelt sind.

Tabelle 11.

Bildung von Jodwasserstoff aus aequivalenten Wasserstoff- und Jod-Mengen unter verschiedenem Druck.

Nr.	Gesamtdruck p in Atm.	V_{H_2}	V_{J_2}	V_{HJ}	Bildung x	$k = \frac{V_{H_2} V_{J_2}}{V_{HJ}}$
1	0,4	0,937	1,005	0,2019	0,0943	23,10
2	0,66	1,731	1,634	0,2908	0,0798	33,45
3	1	2,805	2,907	0,3877	0,0634	54,26
4	1,33	3,580	3,697	0,4685	0,0604	60,30

Die Bildung x ist nach der Beziehung berechnet

$$x = \frac{V_{HJ}}{V_{H_2} + V_{J_2} + V_{HJ}}.$$

Die Reihenfolge der Werte zeigt, daß mit wachsendem Druck die Bildung prozentual abnimmt, und es ist damit erwiesen, daß der Bruchteil absorbierter Lichtenergie, der in chemische Energie umgewandelt wird, mit zunehmender Wellenlänge immer kleiner wird und von 254 $\mu\mu$, der Durchlässigkeit des Uviolglases an, ganz verschwindet.

2. Bromwasserstoff und Brom.

Auch hier kann mit Hilfe derselben Ueberlegung die chemische Veränderung aus der Gestalt der Absorptionskurven erklärt werden. Bromwasserstoff zeigt nur eine Absorptionskurve im Ultraviolett, die steil abfällt und über einen schmalen Wellenlängenbereich sich erstreckt, Brom dagegen besitzt im untersuchten Gebiet zwei Kurvenäste, von denen der eine im langwelligeren Ultraviolett sehr steil abfällt. Von den genannten drei Absorptionskurven gehören also die von Bromwasserstoff und die letztgenannte von Brom zu der Klasse von Absorptionskurven, die darauf schließen lassen, daß das absorbierte Licht chemische Veränderung verursacht, während die im äußersten Ultraviolett liegende Absorptionskurve von Brom zu der Klasse gehört, bei denen absorbierte Lichtenergie in Wärmeenergie übergeführt wird.

Beginnen wir die Erklärung der chemischen Aenderungen hier mit dem einfachsten Fall, der Reaktion in Glas. Durch Glas durchgelassenes Licht wird nur

von Brom in der steil bei 334 $\mu\mu$ abfallenden Kurve absorbiert. Man wird demgemäß, wie es der Fall ist, hier Bildung von Bromwasserstoff erwarten müssen.

In Uviolglas wird außer der eben besprochenen Absorption des Broms noch Absorption von Bromwasserstoff auf einer ebenfalls steil abfallenden Kurve auftreten, die auch ihrerseits in chemische Energie übergehen wird. Der nur noch sehr schwach erfolgenden Absorption des Bromwasserstoffs oberhalb 254 $\mu\mu$ entsprechend liegt der Endzustand dann bei geringer Zersetzung.

In Quarz endlich wird außer den beiden ebengenannten auch noch die Absorptionskurve des Broms im äußersten Ultraviolett zu beachten sein. Absorbiertes Licht dieser Wellenlängen wird aber der Gestalt dieser Bromabsorptionskurve nach nicht in chemische Energie übergeführt werden. Die Tendenz zur Bildung wird daher dieselbe bleiben wie in Glas und Uviolglas, dagegen steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit ganz bedeutend gegen die in Uviolglas, entsprechend der bedeutend größeren Intensität des von Bromwasserstoff absorbierten Lichtes, und wenn sich schon in Uviolglas durch die auftretende schwache Zersetzung eine Zurückdrängung der Bildung im Gleichgewicht bis auf die Hälfte beobachten ließ, so wird bei der über 1000 mal größeren Zersetzungsgeschwindigkeit in Quarz die Gegenreaktion der Bildung völlig zurückgedrängt werden, und es ist daher verständlich, wenn der Gleichgewichtszustand in Quarz bei vollständiger Zersetzung liegt.

3. Chlorwasserstoff und Chlor.

Die Verhältnisse liegen hier am einfachsten. Chlor und Chlorwasserstoff zeigen beide Absorptionskurven, die chemischen Umsatz des absorbierenden Stoffes erwarten lassen. In Glas und Uviolglas zeigt nur Chlor Absorption, so daß hier die Bildung bis 100 % verständlich ist, während im vom Quarz durchgelassenen Lichte sich auch Chlorwasserstoff sehr schwach an der Absorption beteiligt. Der Form der Absorptionskurve des Chlorwasserstoffs entsprechend, wird auch hier eine wenn auch nur sehr geringe chemische Aenderung auftreten, was in der Lage des Gleichgewichts bei 0,4 % Zersetzung auch zum Ausdruck kommt.

IV. Teil.

Ueber die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf photochemische Reaktionen.

Die Seite 43 mitgeteilten Versuche liefern gleichzeitig noch einen interessanten Beitrag zur Frage nach der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf photochemische Reaktionen.

Coehn und Becker konnten bei der zuerst im homogenen Lichtfeld untersuchten Reaktion

$$2\,SO_3 \rightleftarrows 2\,SO_2 + O_2$$

die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nachweisen. Bei späteren Untersuchungen von Coehn und Grote an Wasserdampf und von Coehn und Sieper an Kohlensäure ließ sich das Gesetz nicht bestätigen. In beiden Fällen wurde mit abnehmendem Druck der stationäre Endzustand weiter nach der Zersetzungsseite hin verschoben, als nach dem Massenwirkungsgesetz gefordert wurde. Aus den oben angegebenen Zahlen für die Zersetzung unter verschiedenem Druck folgt, daß auch hier das Massenwirkungsgesetz nicht erfüllt ist, da bei der ohne Volumenänderung verlaufenden Reaktion auch

für veränderten Druck das Gleichgewicht dasselbe sein sollte. Noch deutlicher wie die Zahlen für die Bildung zeigen die daraus berechneten k-Werte, daß das Massenwirkungsgesetz nicht erfüllt ist.

Weitere Versuche mit variablen Ausgangsmengen von Wasserstoff und Jod, aber unter konstantem Druck, geben dasselbe Resultat:

Tabelle 12.

$p = 760{,}0$ mm, $t = 0^0{,}0$.

No.	Anteil an J_2, wenn $H_2 + J_2 = 1$	v_{H_2}	v_{J_2}	v_{HJ}	K
1	0.0538	5.027	0.1526	0.2827	9.60
2	0.0777	5.154	0.2754	0.3473	11.77
3	0.1002	4.723	0.3834	0.3231	17.35
4	0.2407	4·000	1.130	0.4039	27.75
5	0.2678	3.922	1.310	0.4039	31.59
6	0.3341	3.539	1.671	0.4200	33.53
7	0.4772	2.655	2.408	0.3635	48.40
8	0.4914	2.906	2.684	0.3796	54.12
9	0.4943	2.850	2.781	0.3877	52.72
10	0.6580	1.812	3.629	0.3069	69.81
11	0.7164	1.404	3.745	0.2585	78.70
12	0.7930	1.023	4.251	0.2342	79.28

Alle in der Tabelle mitgeteilten Volumenwerte sind im Gleichgewicht vorhanden. Aus den berechneten K-Werten folgt, daß nicht allein bei aequivalenten Wasserstoff-Jodgemischen unter verschiedenem Druck, sondern auch bei verschiedenem Ausgangsverhältnis der Jod- und Wasserstoffmengen, jedoch konstantem Gesamtdruck, das Massenwirkungsgesetz nicht gilt.

Trägt man die gefundenen K-Werte in ein Diagramm ein, wo die K-Werte als Ordinaten aufgetragen sind und der Anteil an Jod, wenn das Gesamtvolumen Wasserstoff + Jod = 1 gesetzt ist, als Abszisse, so ergibt sich eine Beziehung über die Abhängigkeit der K-Werte vom Anteil Jod.

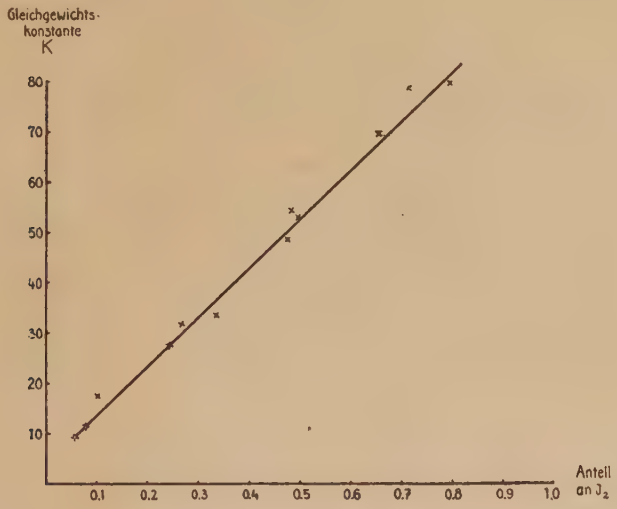

Fig. 5.

Wie man sieht, steigt mit wachsender Jodkonzentration die Massenwirkungs-Konstante linear an.

Dieses letzte Ergebnis legt die Frage sehr nahe, ob nicht doch unter gewissen Bedingungen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei photochemischen Reaktionen zu zeigen ist. Die M — G-Konstante steigt mit der Jodkonzentration. Ist dann bei gleichbleibender absoluter Jodmenge und Variation der Wasserstoffmengen das Massenwirkungsgesetz gültig? Folgende Tabelle über angestellte Versuche gibt darüber Auskunft.

Tabelle 13.

No.	Ausgangsmengen		Mengen im Gleichgewicht			$K = \frac{v_{H_2} \cdot v_{J_2}}{v_{HJ}}$
	v_{H_2}	v_{J_2}	v_{H_2}	v_{J_2}	v_{HJ}	
1	1.038	1.106	0.937	1.005	0.2019	23.10
2	4.202	1.332	4.000	1.130	0.4039	27.75
3	1.8764	1.7794	1.731	1.634	0.2908	33.45
4	3.749	1.881	3.539	1.671	0.4200	33.53
5	1.4883	2.8803	1.351	2.743	0.2746	49.14
6	3.0958	2.8738	2.906	2.684	0.3796	54.12
7	1.9655	3.7825	1.812	3.629	0.3069	69.81
8	3.993	3.907	3.771	3.685	0.4442	70.42

Die Mengen im Gleichgewicht sind wie immer durch Titration und Volumenausmessung festgestellt. Die Anfangskonzentrationen konnten, da zu Beginn kein Jodwasserstoff vorhanden ist, daraus angegeben werden:

$$V_{H_2} = v_{H_2} + \tfrac{1}{2} v_{HJ} \qquad V_{J_2} = v_{J_2} + \tfrac{1}{2} v_{HJ}.$$

Obige vier Nebeneinanderstellungen von Versuchspaaren, wobei in jedem Paar das Jodvolumen konstant erhalten, das Wasserstoffvolumen variiert wurde, zeigen, daß unter bestimmten Voraussetzungen — hier der, daß die Absorption desjenigen lichtabsorbierenden Körpers konstant erhalten wird, der sich in überwiegender Menge im Gleichgewicht vorfindet — die Wirkung der Massen aufeinander sich so regelt, daß das Massenwirkungs-

gesetz Gültigkeit besitzt. Eine Erklärung dieser gefundenen Tatsache muß allerdings der Zukunft überlassen werden, bis es gelingt, noch mehr Erfahrung auf diesem Gebiete zu sammeln.

Zusammenfassung.

1. Die photochemischen Gleichgewichte, d. h. die im Licht sich einstellenden stationären Zustände für Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff konnten in Quarz von beiden Seiten her erreicht und in Uviolglas und Glas angenähert angegeben werden.

2. Die Absorption der Halogenwasserstoffe und Halogene im Ultraviolett wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke ermittelt und in Absorptionskurven dargestellt.

3. Unter Berücksichtigung des mehr oder weniger steilen Abfalls der Absorptionskurven mit zunehmender Schichtdicke konnten Schlüsse auf die Lage der photochemischen Gleichgewichte in verschiedenen Wellengebieten gezogen werden, welche durch die Belichtungsversuche Bestätigung fanden.

4. Die Frage nach der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei photochemischen Gleichgewichten führte für Jodwasserstoff zur Auffindung der Bedingungen, unter welchen bei wechselnden Ausgangskonzentrationen der Endzustand durch die Konstante des Massenwirkungsgesetzes bestimmt ist.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Coehn für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, August 1915.

Photochemische Abteilung
des Instituts für physikalische Chemie.

Lebenslauf.

Ich, Karl Stuckardt, bin am 5. Oktober 1889 zu Hümme, Kreis Hofgeismar, als Sohn des Oberbahnhofsvorstehers Stuckardt geboren. Nach erhaltenem Elementarunterricht auf den Vorschulen zu Hofgeismar und Uslar besuchte ich das Realgymnasium zu Kassel, das ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um in Göttingen Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. Ostern 1910 ging ich nach München, Ostern 1911 nach Halle und kehrte Michaelis 1911 nach Göttingen zurück, wo ich mich dann dem Studium der physikalischen Chemie zuwandte.

Ich besuchte Vorlesungen und Übungen folgender Professoren und Dozenten:

In München: v. Bayer, Graetz, Hartogs, Sommerfeld, Voß.

Halle: Dorn, Gutzmer, Uphues, Vorländer.

Göttingen: Carathéodory, Coehn, Hilbert, Kötz, Landau, Mügge, Riecke (†), Runge, H. A. Schmid, Tammann, Toeplitz, Verworn, Voigt, Wallach, Wiechert, Zermelo, Zsigmondy.

Allen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.